

Requested Patent: EP0837079

Title: PALLADIUM-CATALYST FOR POLYMERISATION

Abstracted Patent: EP0837079

Publication Date: 1998-04-22

Inventor(s):

DENNINGER UWE DR (DE); OSTOJA STARZEWSKI KARL-HEINZ A (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Application Number: EP19970117244 19971006

Priority Number(s): DE19961042866 19961017

IPC Classification: C08F32/00 ; C08F4/60

Equivalents: DE19642866 , JP10130323

ABSTRACT:

New initiators for the polymerisation of ethylenic unsaturated compounds - comprise compounds of formula (I); (where E = N, P, As or Sb ; X = O, NR₁ or S ; R₁ = H, 1-20C alkyl(amino), 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl(oxy), 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl, 1-20C alkyl-(6-20C)-aryl, 1-20C alkoxy, 6-12C arylamino or R₃ = R₁ except H ; R₄, R₅ = H, 1-20C alkyl, 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl, 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl, 1-20C alkyl-(6-20C)-aryl, Cl, OR₆, COOR₆, COOM, CON(R₆)₂, COR₆, SR₆, SO₂R₆, OSO₂R₆, P(O)(OR₆)₂-y(R₇)_y, CN, NHR₆, N(R₆)₂ or SO₃M; R₆, R₇ = H, 1-20C alkyl, 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl, 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl or 1-20C alkyl-(6-12C)-aryl; y = 0-2; M = alkali metal or alkaline earth metal equivalent, ammonium, phosphonium, Ti, tetra-(1-20C alkyl)-ammonium, tetra-(1-20C alkyl)-phosphonium, (1-20C alkyl)₄-z(6-12C aryl)z-phosphonium or (1-20C alkyl)₄-z(6-12C aryl)z-ammonium; L = R₈R₉R₁₀E (Y)_n, alkyl ether, alkyl nitrile, aryl nitrile, pyridine, piperidine, sulphoxide, sulphone, sulphimide; R₈-R₁₀ = H, 1-20C alkyl, 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl, 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl, 1-20C alkyl-(6-12C)-aryl or OR₁₁; R₁₁ = H, 1-20C alkyl, 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl, 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl or 1-20C alkyl-(6-20C)-aryl; Y = R₁₂, R₁₃C, R₁₂N, O, S, =C=C=O, =C=C=S or =CPR₁R₂R₃; R₁₂, R₁₃ = 1-20C alkyl, 2-30C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, 6-12C aryl, 6-12C aryl-(1-20C)-alkyl or 1-20C alkyl-(6-12C)-aryl; z = 0-4; and n = 0-1.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 837 079 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 32/00, C08F 4/60**

(21) Anmeldenummer: **97117244.0**

(22) Anmeldetag: **06.10.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **17.10.1996 DE 19642866**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Ostoja Starzewski, Karl-Heinz Aleksander, Dr.
61118 Bad Vilbel (DE)**
- **Denninger, Uwe, Dr.
51469 Bergisch Gladbach (DE)**

(54) **Palladium-Katalysatoren für die Polymerisation**

(57) Palladiumverbindungen gemäß Formel (I) aus
Anspruch 1 sind hochaktive Katalysatoren für die Poly-
merisation von Cycloolefinen.

EP 0 837 079 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Palladium-Katalysatoren und die Verwendung von Palladium-Katalysatoren zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

Durch Polymerisation von Cycloolefinen, gegebenenfalls in Gegenwart von acyclischen Olefinen, zugängliche Polymerisate sind in jüngerer Zeit interessant geworden, weil neue optische Anwendungen immer höhere Anforderungen an das Eigenschaftsprofil der zu verwendenden Thermoplasten stellen. Polycycloolefine sind thermisch außerordentlich stabil und optisch isotrop sowie hochbeständig gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Aufgrund ihrer hohen optischen Transparenz, niedriger Doppelbrechung und hoher Erweichungstemperaturen eignen sich Cycloolefin-Homo- und -Co-Polymerisate besonders als Rohstoffe für die Herstellung von optischen Linsen und Lichtwellenleitern sowie als Informationsspeichermedien, z.B. für Compact Disks.

In der Vergangenheit hat man z.B. versucht, Cycloolefine mit Hilfe von Ziegler-Systemen auf Basis von Titanverbindungen, Vanadiumverbindungen und Metallocenen zu polymerisieren, vgl. H. Cherdron et al., Angew. Makromol. Chem. 223 (1994), 121-133 und die dort zitierte Literatur. Da die Struktur- und Eigenschaftsvielfalt der erhaltenen Polycycloolefine mit der Zahl der für die Cycloolefinpolymerisation geeigneten Katalysatoren wächst und die bislang bekannten Polycycloolefine noch nicht alle Erwartungen erfüllen, bestand ein Bedarf an Cycloolefin-Katalysatoren, die sich von den bekannten Cycloolefin-Katalysatoren strukturell unterscheiden.

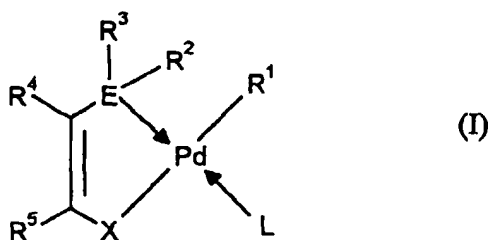
Die EP-A-445 755 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von Cycloolefinen vom Norbornentyp in Gegenwart eines Katalysators auf Basis eines Übergangsmetalls der Gruppen Vb, VIb, VIIb oder VIII und eines Aluminoxans als Cokatalysator. Die bevorzugten Übergangsmetalle sind Nickel und Palladium. Die höchste Aktivität zeigt das Katalysatorsystem des Beispiels 1 (23,6 kg Polymer/g Nickel, bezogen auf 4 Stunden Polymerisationszeit). Für eine Polymerisation in technischem Maßstab wäre eine verbesserte Aktivität - insbesondere auch im Hinblick auf die teuren Palladiumkatalysatoren - wünschenswert.

Aus der WO/14048 ist ein Verfahren zur Polymerisation von Cycloolefinen bekannt, wonach als Katalysator ein Ein- oder Mehrkomponenten-Katalysatorsystem auf Basis einer ionischen Übergangsmetall(VIII)-verbindung und eines Kettenübertragungsmittels verwendet wird. Die Polymerisation mit diesen Katalysatorsystemen erscheint zwar erfolgversprechend, aber für eine Anwendung in großtechnischem Maßstab sind die Katalysatoraktivitäten zu gering.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand also darin, für die Polymerisation von Cycloolefinen geeignete Katalysatoren mit verbesserter Aktivität bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß ausgewählte Palladiumverbindungen hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Cycloolefinen sind: Das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Katalysator zu erzeugtem Polymerisat wird so gering, daß sich eine Rückgewinnung des Katalysators nicht mehr lohnt und er im Polymerisat verbleiben kann.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X Sauerstoff, NR¹ oder Schwefel,

R¹, R², R³ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, MSO₃-C₆-C₁₂-Aryl,

R¹ zusätzlich Wasserstoff und

R¹ vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-

C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl,

5	R ⁴ , R ⁵	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₃₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₆ -C ₁₂ -Aryl, C ₆ -C ₁₂ -Ar-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl-C ₆ -C ₁₂ -aryl, Chlor, OR ⁶ , COOR ⁶ , COOM, CONR ⁶ ₂ , COR ⁶ , SR ⁶ , SO ₂ R ⁶ , OSO ₂ R ⁶ , P(O)(OR ⁶) ₂ -y, R ⁷ , CN, NHR ⁶ , NR ⁶ ₂ , SO ₃ M,
	R ⁶ , R ⁷	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₃₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₆ -C ₁₂ -Aryl, C ₆ -C ₁₂ -Ar-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl-C ₆ -C ₁₂ -aryl,
10	y	Null, 1 oder 2,
	M	1 Kation-Äquivalent, insbesondere Alkalimetall, ½Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, Thallium, (C ₁ -C ₂₀ -Alkyl) ₄ ammonium, (C ₁ -C ₂₀ -Alkyl) ₄ phosphonium, (C ₁ -C ₂₀ -Alkyl) _{4-z} (C ₆ -C ₁₂ -Aryl) _z phosphonium, (C ₁ -C ₂₀ -Alkyl) _{4-z} (C ₆ -C ₁₂ -Aryl) _z -ammonium,
15	L	R ⁸ R ⁹ R ¹⁰ E ¹ (Y) _n , Alkylether, Ester, Alkyl- und Arylnitrile, Pyridin, Piperidin, Sulfoxide, Sulfone, Sulfimide, Sulfodiimide oder Schwefelylide,
	E ¹	die unter E angegebenen Bedeutungen,
20	R ⁸ -R ¹⁰	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₃₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₆ -C ₁₂ -Aryl, C ₆ -C ₁₂ -Ar-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl-C ₆ -C ₁₂ -aryl, OR ¹¹ , NR ¹¹ ₂ , MSO ₃ -C ₆ -C ₁₂ -Aryl,
25	R ¹¹	C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₃₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₆ -C ₁₂ -Aryl, C ₆ -C ₁₂ -Ar-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl-C ₆ -C ₁₂ -aryl,
	Y	R ¹² R ¹³ C, R ¹² N, Sauerstoff, Schwefel, =C=C=O, =C=C=S, =CPR ¹ R ² R ³
30	R ¹² , R ¹³	unabhängig voneinander C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₃₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₆ -C ₁₂ -Aryl, C ₆ -C ₁₂ -Ar-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl-C ₆ -C ₁₂ -aryl,
	z	Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und
35	n	Null oder - vorzugsweise - 1 bedeuten,

als Initiatoren für die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, vorzugsweise für die Polymerisation und Copolymerisation von Cycloolefinen.

Der Begriff **Alkyl** in den Definitionen von R¹ bis R¹³ steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, t-Pentyl, Hexyl, i-Octyl, n-Decyl und n-Dodecyl genannt.

Der Begriff **Alkenyl** in den Definitionen von R¹ bis R¹³ steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit vorzugsweise 2 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien Vinyl, Allyl, Propenyl-(2), 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, Methallyl, Crotyl und Cinnamyl genannt.

Der Begriff **Cycloalkyl** in den Resten R¹ bis R¹³ steht für Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 bis 7, insbesondere 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl genannt.

Der Begriff **Aryl** in den Resten R¹ bis R¹³ steht für unsubstituiertes oder substituiertes Aryl mit vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil. Bevorzugte Beispiele umfassen Phenyl und Naphthyl. Die Arylgruppen können 1 bis 5 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro oder Amino tragen. Der Begriff **Aryl** schließt auch Hetaryl ein, wobei Hetaryl für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Hetaryl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff steht und an welches gegebenenfalls ein 5- bis 6-gliedriger, gesättigter oder ungesättigter Carbocyclus anelliert ist, wobei Hetaryl vorzugsweise für jeweils gegebenenfalls 1- bis 4-fach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Triazolyl, Thienyl, Benzothienyl, Furyl, Benzofuryl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Isothiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Isothiadiazolyl, Oxadiazolyl oder Isocadiazolyl steht, wobei als Hetarylsubstituenten genannt

seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₂-alkylthio.

Der Begriff **Aralkyl** in den Resten R¹ bis R¹³ steht für Verbindungen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl als Arylteil. Beispiele für solche Aralkylgruppen umfassen Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, α- und β-Naphthylmethyl. Diese Aralkylreste können 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), Nitro, Cyano, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Difluormethoxy, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkylmercapto, wie beispielsweise Methylmercapto, Trifluormethylmercapto, Difluorchlormethylmercapto tragen.

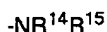
Der Begriff **Alkylaryl** in den Resten R¹ bis R¹³ steht für die obengenannten Arylgruppen, die ihrerseits 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₂-alkyl (wie Trifluormethyl, Difluormethyl) tragen.

Der Begriff **Alkoxy** in den Resten R² und R³ steht für geradkettiges und verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek.- und tert.-Butoxy sowie Hexoxy.

Der Begriff **Aryloxy** in den Resten R² und R³ steht für Verbindungen mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenoxy und Naphthoxy. Die Aryloxygruppen können durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor), C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₂-alkyl (wie Di- und Trifluormethyl), Cyano, Nitro oder Amino tragen.

Der Begriff **Alkylamino** in den Resten R² und R³ steht für Monoalkylamino- und Dialkylaminoreste mit vorzugsweise jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, wobei im Falle von Dialkylamino die beiden Reste gegebenenfalls gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Ring bilden, welcher gegebenenfalls ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom enthält, und welcher gegebenenfalls durch 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist, oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Der Begriff **Alkylamino** umfaßt also beispielsweise Methyl- und Dimethylamino, Ethyl- und Diethylamino, n-Propyl- und Di-n-propylamino, i-Propyl- und Di-i-propylamino, Methylbutylamino, Ethylbutylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, N-Methylpiperazino, 2,6-Dimethylmorpholino.

Der Begriff **Arylamino** in den Resten R² und R³ steht für

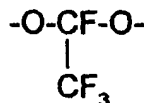


worin

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, und

R¹⁵ für Aryl oder Hetaryl mit vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere für

(i) Phenyl, das gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert ist durch Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl sowie durch gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Halogen und/oder Halogenmethyl substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei die Sauerstoffatome nicht benachbart sind, beispielsweise unsubstituiertes Phenyl selbst oder Phenyl steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert ist durch Difluormethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl sowie durch einen zweifach verknüpften Rest der Formel -O-CH₂-O-, -O-CF₂-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-CFCl-CFCl-O-,



oder

-O-CF₂-CF₂-O-; oder

(ii) Hetaryl mit 2 bis 10 C-Atomen und 1 bis 4 Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, wobei diese Hetarylreste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfanyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl, beispielsweise Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3- und 1,2,4-Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazolyl, Azepinyl, Pyrrolyl, Isopyrrolyl, Pyridyl, Piperazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- und 1,2,6-Oxaziny, Oxepinyl, Thiopinyl, 1,2,4-Diazepinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Cinnolyl, Tetrazolyl, Indolyl, Indazolyl, Benzimidazolyl, Benzothienyl, Benzofuryl, Benzthiazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl, Isothiadiazolyl, Oxadiazolyl und Isoxadiazolyl und deren Substitutionsprodukte.

Bevorzugtes Arylamino ist Anilino.

Als Liganden L geeignete Alkylether umfassen vorzugsweise Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Als Liganden L geeignete Ester umfassen vorzugsweise Ester von C₁-C₈-Carbonsäuren mit ein- oder zweiwertigen C₁-C₁₈-Alkoholen, wie beispielsweise Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureester von Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Ethylenglykol, Butandiol-1,4.

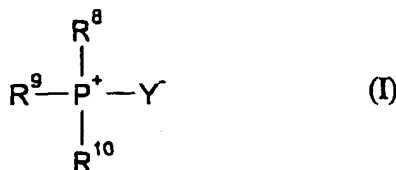
Als Liganden L geeignete Sulfoxide und Sulfone umfassen beispielsweise Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Diphenylsulfoxid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diphenylsulfon.

Als Liganden L geeignete Sulfimide und Sulfodiimide umfassen beispielsweise Diphenylsulfimid, Dimethylsulfimid, Diethyl-(N-trimethylsilyl)-sulfimid, Dimethylsulfodiimid.

Als Liganden L geeignete Schwefelylide umfassen beispielsweise Me₂SCH₂, Me₂S(O)CH₂, Me₂SCHSiMe₃, Me₂S(O)CHSiMe₃, Ph₂S(O)CH₂, Ph₂S(O)CHSiMe₃, Me₂SCHCMeO, Me₂SCHCPhO, Me₂S(O)CHCPhO.

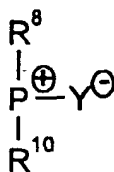
Als Liganden L geeignete Alkyl- und Arylnitrile umfassen beispielsweise Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril.

Bevorzugte Liganden L sind solche der Formel R⁸R⁹R¹⁰E¹Y. Beispiele solcher bevorzugten Liganden L umfassen Verbindungen der Formel



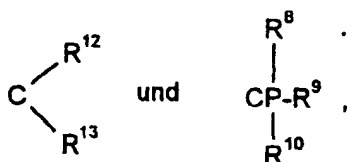
worin bedeuten

R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander übliche Substituenten für phosphororganische Verbindungen, speziell für P-Ylide, insbesondere geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkylreste, C₆-C₁₂-Arylreste, C₂-C₃₀-Alkylreste, C₃-C₈-Cycloalkylreste, C₆-C₁₂-Aryl-C₁-C₂₀-alkylreste, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-Aryloxyreste, C₁-C₂₀-Alkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, C₁-C₂₀-Alkylphosphino, C₆-C₁₂-Arylamino, C₁-C₂₀-Alkylphosphino, C₆-C₁₂-Arylphosphino sowie obige Kohlenwasserstoffreste substituiert insbesondere durch Cyano, Sulfonat, Silyl, Stannyl, Halogen, Hydroxy, Amino, C₁-C₂₀-Alkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, Nitro, C₁-C₂₀-Alkylphosphino, C₆-C₁₂-Arylphosphino, C₁-C₂₀-Alkoxy oder C₆-C₁₂-Aryloxy, Alkalimetall, insbesondere Lithium oder den Rest -CO-R⁷, worin R⁷ Wasserstoff ist oder eine unter R⁸ angegebene Bedeutung hat und wobei R⁹ die Bedeutung



haben kann,

Y = O, N-R¹²,



CCO, CCS,

R¹² und R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen Sulfonatrest, ein Alkalimetall, insbesondere Lithium, Silyl-, Stannyl-Reste, Phosphino-Reste und Boranyl-Reste, Acyl, Halogen, Cyano, einen Rest -CO-R⁷ oder einen unter R¹ angegebenen Rest, und wobei wenigstens zwei der Reste R¹ bis R⁷ zusammen Teil eines iso- oder heterocyclischen Ringes sein können, wobei insbesondere R⁵ und R⁶ zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen gesättigten oder ungesättigten iso- oder heterocyclischen Ring bilden können.

Vorzugsweise stehen R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl, insbesondere Isopropyl, X für CHR¹² und R¹² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind bevorzugte Acylreste R¹² bis R¹³ Acetyl, Formyl und Benzoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht X für CH₂, CH-Phenyl, N-Silyl und C(CN)₂, CH-Vinyl, CH-Propenyl und CH-Styryl und für CH-Acyl, insbesondere CH-Formyl, CH-Acetyl, CH-Benzoyl, CH-Carbomethoxy sowie für C(Acetyl)₂ und C(Benzoyl)₂.

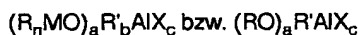
Diese Liganden sind über das freie Elektronenpaar von Y mit dem Palladiumatom verbunden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel (I), worin n = 1.

Die Palladiumverbindungen (I) können aus Palladium-Ausgangsverbindungen hergestellt werden, die einen leicht substituierbaren Liganden besitzen. Beispiele solcher Liganden sind Cyclooctadien, Dimethylthioether, Dimethoxyethan und Tetramethylethyldiamin. Geeignete Palladium-Ausgangskomponenten sind also beispielsweise Verbindungen der Formel LgPdClR¹ oder deren Dimere, worin Lg den leicht substituierbaren Liganden bedeutet, wie beispielsweise Cyclooctadien-palladiummethylchlorid oder Bis(dimethylthioether-palladiummethylchlorid). Diese Palladium-Ausgangsverbindungen können in beliebiger Reihenfolge mit etwa äquimolaren Mengen eines Alkalimetallsalzes des (Thio)enols R²R³E-C(R⁴)=C(R⁵)-XH, z.B. des Natriumsalzes eines Phosphanoenolats, und etwa äquimolaren Mengen des Liganden L umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder Toluol. Das bei der Reaktion entstehende Alkalimetallhalogenid kann abfiltriert und das gewünschte Produkt (I) durch Zugabe von Ether oder Hexan ausgefällt oder durch teilweises Abziehen des Lösungsmittels und Kühlen der verbleibenden Lösung auskristallisiert werden.

Die Palladiumverbindungen (I) können als alleinige Polymerisationskatalysatoren eingesetzt werden. Häufig zeigt sich aber, daß die Mitverwendung von Cokatalysatoren ein weiter verbessertes Resultat ergibt.

Als Cokatalysatoren kommen prinzipiell Verbindungen mit saurem Charakter (sowohl Lewis- als auch Brönstedt-Säuren) in Frage. Solche sauren Verbindungen umfassen z.B. Aluminiumhalogenorganyle wie RAlCl₂, R₂AlCl, R₃Al₂Cl₃ (jeweils R = C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl). Bevorzugte Cokatalysatoren sind auch die in der US-PS 5 155 188 beschriebenen Verbindungen der Formeln

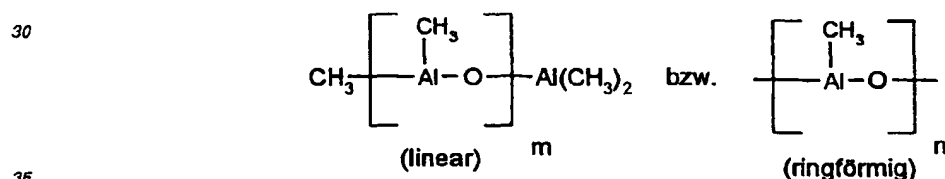


worin

- 5 M Silicium, Zinn, Germanium, Blei oder Aluminium,
- R, R' unabhängig voneinander Alkyl, Alkylen, Alkynyl, Aryl, Aralkyl, Aralkylen oder Aralkynyl mit je bis zu 18 C-Atomen, vorzugsweise C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl und - falls M = Al - entweder R oder R' Halogen,
- 10 X Chlor, Fluor, Brom oder Iod, vorzugsweise Chlor,
- a 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 0,75,
- b 0,25 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,
- 15 c Null bis 2, vorzugsweise 0,72 bis 1,25,
- a+b+c = 3,
- 20 n 2 (falls M = Al) oder 3, bedeuten.

Durch Ersatz der Gruppen (RO) durch R₃SiO lassen sich effektive Siloxygruppenhaltige Cokatalysatoren herstellen.

- 25 Weitere bevorzugte Cokatalysatoren sind Aluminoxane, d.h. 1:1-Umsetzungsprodukte von Aluminiumorganen mit Wasser, wobei auch andere Al/Wasser-Verhältnisse möglich sind, z.B. teilhydrolysiertes Trimethylaluminium, d.h. sogenanntes Methylaluminoxan (MAO), der Formel



mit m = 2 bis 100 und n = 3 bis 30.

- 40 Die Aktivierung gelingt allgemein durch Einführung (zumeist voluminöser) schwach- oder nicht-koordinierender Anionen in das Ligandenfeld des Zentralmetalls, so daß nach heuristischer Betrachtung eine Koordinationsstelle für die Wechselwirkung mit dem zu polymerisierenden Monomer leicht freigemacht wird oder verfügbar ist.

Die Erzeugung solcher Anionen in der Umgebung des Zentralmetalls gelingt etwa durch Umsetzung mit Brönstedt-Säuren HX, wobei X z.B. Trifluormethylsulfonat sein kann. Andere kokatalytisch geeignete Anionen sind etwa PF₆⁻, SbF₆⁻, SnCl₃⁻ und Perchlorat.

- 45 Zur Einführung solcher Anionen können auch Salze des jeweiligen Anions verwendet werden, z.B. Alkali-, Erdalkali-, Thallium-, Silber-, Phosphonium- und Ammoniumsalze.

Weitere bevorzugte Cokatalysatoren umfassen Borverbindungen vom Typ BR₃ wie Tris-(pentafluorphenyl)-boran oder vom Typ HBR₄ bzw. MBR₄, wobei BR₄ Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat oder Tetrakis-[3,5-di-(trifluormethyl)-phenyl]-borat bedeutet.

- 50 Weiterhin bevorzugt sind die Salze solcher Borate Kat⁺BR₄⁻, deren Kationen Kat⁺ etwa aus Na, K, Li, Mg, Ca, Ag, Tl, Triphenylmethyl, N⁺(C₁-C₁₂-Alkyl)₄ und insbesondere N,N-Dialkyl-anilinium-Ionen ausgewählt sind.

Katalysator und Cokatalysator können getrennt oder gemeinsam zugesetzt werden. Während der Reaktion können Katalysator und Cokatalysator in Form eines Komplexes vorliegen. Es ist möglich, diesen Komplex in situ zu bilden oder in einer getrennten Reaktion zu bilden und in dieser vorgebildeten Form (in Lösung) oder isoliert (als Feststoff) der

- 55 Reaktion zuzugeben.

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren zu polymerisierende Cycloolefine umfassen alle Cycloolefine, wie z.B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclopentadien, aber auch polycyclische Cycloolefine, wie Dicyclopentadien oder solche, wie sie beispielsweise in EP-A-608 903 beschrieben sind, also

Bicyclo-2-heptene,
 Tricyclo-3-decene,
 Tricyclo-3-undecene,
 Tetracyclo-3-dodecene,
 5 Pentacyclo-4-pentadecene,
 Pentacyclopentadecadiene,
 Pentahydro-3-pentadecene,
 Pentacyclo-4-hexadecene,
 Pentacyclo-3-hexadecene,
 10 Hexacyclo-4-heptadecene,
 Heptacyclo-5-eicocene,
 Heptacyclo-4-eicocene,
 Heptacyclo-5-heneicocene,
 Octacyclo-5-dococene,
 15 Nonacyclo-5-pentacosene,
 Nonacyclo-6-hexacosene,
 Cyclopentadien/Acenaphthylen-Addukte,
 1,4-Methano-1.4.4a.9a-tetrahydrofluorene und
 1,4-Methano-1.4.4a.5.10.10a-hexahydroanthracene,
 20 wie z.B.

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 6-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 5,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 25 6-Ethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 6-n-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 6-Isobutylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 7-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,
 Ethyliden-norbornen,
 30 Vinyl-norbornen,
 Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen,
 2-Methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen,
 5-Methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen,
 Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-undecen,
 35 10-Methyltricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen,
 Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Propyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 40 8-Butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Isobutyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Hexyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Cyclohexyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Stearyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 45 5,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 2,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8,9-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Methyl-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 11,12-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 50 2,7,9-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 9-Ethyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 9-Isobutyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 9,11,12-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 9-Ethyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 55 9-Isobutyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 5,8,9,10-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Ethyliden-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Ethyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,

- 8-Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Ethyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Ethyliden-8-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-n-Propylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 5 8-n-Propyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-n-Propyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-n-Propyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-n-Propyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Isopropylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 10 8-Isopropyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Isopropyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Isopropyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Isopropyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Chlortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 15 8-Bromtetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Fluortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8,9-Dichlortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen,
 1,3-Dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen,
 20 1,6-Dimethyl[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen,
 14,15-Dimethyl[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen,
 Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen,
 Methyl-substituierte Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen,
 Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,10-pentadecadien,
 25 Pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen,
 11-Methylpentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen,
 11-Ethyl[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen,
 10,11-Dimethyl[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen,
 Pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen,
 30 1,3-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen,
 15,16-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen,
 Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen,
 12-Methylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen,
 12-Ethylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen,
 35 12-Isobutylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen,
 1,6,10-Trimethylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen,
 Heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-eicosen,
 Heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-4-eicosen und seine dimethylsubstituierten Derivate,
 Heptacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen,
 40 Heptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen und seine trimethylsubstituierten Derivate,
 15-Methylheptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen,
 5-Methyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-C₁-C₂₀-Alkyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en, wie z.B.
 5-Ethyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 45 5-Propyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-Phenyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-Methyl-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-Benzyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-Tolyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 50 2-(Ethylphenyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-(Isopropylphenyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-Biphenyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-(β-Naphthyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5-(α-Naphthyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 55 5-(Anthracenyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 5,6-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en,
 1,4-Methano-1.4.4a.9a-tetrahydrofluoren,
 1,4-Methano-1.4.4a.5.10.10a-hexahydroanthracen,

8-Phenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Methyl-8-phenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Benzyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-Tolyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-(Ethylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-(Isopropylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8,9-Diphenyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-(Biphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-(β -Naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8-(α -Naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen und
 8-(Anthracenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen.

Bevorzugte Cycloolefine sind auch solche, die durch Halogen, -CN, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₀-C₂₀-Alkyl- $\text{COOC}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$ und C₀-C₂₀-Alkyl- $\text{O}(\text{C})\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$, vorzugsweise ein- bis dreimal pro Molekül substituiert sind.

Die Cycloolefine können auch in Gegenwart von acyclischen Mono- oder Diolefinen, Alkinen und Kohlenmonoxid polymerisiert werden. Geeignete acyclische Olefine umfassen C₂-C₄₀- α -Olefine und C₄-C₂₄-Diolefine, wie z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-penten, 4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen und Mischungen dieser α -Olefine sowie 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Pentadien, 1,4- und 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,6- und 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,11-Dodecadien, 1,19-Eicodien und Mischungen dieser Diolefine. Auch Mischungen von α -Olefinen und Diolefinen sind geeignet.

Solche Olefine und Diolefine können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Phenyl, substituiertem Phenyl, Halogen, der veresterten Carboxylgruppe, der Säureanhydridgruppe; Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Chloropren, Styrol, Methystyrol, Chlorstyrol, Fluorstyrol, Inden, 4-Vinyl-biphenyl, Vinylfluoren; Vinylanthracen; Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Vinylsilan, Trimethylallylsilan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Isobutylen, Vinylcarbazol, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Vinylether und Vinylester. Weiterhin sind erfindungsgemäß ringöffnende Polyadditionen, etwa von Lactonen, wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton, oder von Lactamen, wie ϵ -Caprolactam, möglich. Bevorzugte Monomere sind: Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Octen, 1,5-Hexadien, 1,6-Octadien, Methylmethacrylat, ϵ -Caprolacton, δ -Valerolacton und Acetylen.

Für die Herstellung von Polymerisaten mit guter Verarbeitbarkeit empfiehlt es sich, mit den Cycloolefinen solche Comonomere zu copolymerisieren, die langkettige Substituenten tragen, wodurch die Glasübergangstemperatur nach Bedarf abgesenkt werden kann. Langkettige Alkylsubstituenten, insbesondere solche mit 8 bis 20 C-Atomen, sind bevorzugt.

Die Katalysatoren und gegebenenfalls Cokatalysatoren können sowohl als solche in homogener Form als auch einzeln oder gemeinsam in heterogener Form auf Trägern eingesetzt werden. Das Trägermaterial kann hierbei anorganischer oder organischer Natur sein, wie Kieselgel, Al₂O₃, MgCl₂, Cellulosederivate, Stärke und Polymere.

Die Polymerisation kann in Lösung, Slurry oder in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Dabei ist es möglich, kontinuierlich oder diskontinuierlich zu arbeiten. Der Katalysator kann vorgelegt und Monomer zudosiert werden. Es kann aber auch Monomer vorgelegt und der Katalysator zudosiert werden. Ebenso ist es möglich, Katalysator und Monomeres vorzulegen oder Katalysator und Monomer in zwei getrennten Strömen in die Reaktionszone zu bringen.

Die Polymerisation mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann in Masse oder in Lösung, vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff erfolgen. Für die Polymerisation in Lösung geeignete organische Lösungsmittel umfassen Aromaten wie Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, halogenierte Aliphaten wie Methylenchlorid, Tetrachlorethan und deren Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können bei einem Batch-Verfahren in Mengen von einem Molverhältnis von 10⁻³ bis 10⁻⁶, bezogen auf zu polymerisierende Monomere, eingesetzt werden. Für den Fall, daß Cokatalysatoren mitverwendet werden sollen, beträgt das Molverhältnis Katalysator/Cokatalysator in der Regel 1 bis 10⁻⁶, vorzugsweise 10⁻¹ bis 10⁻⁴ für Al-haltige Cokatalysatoren und 10⁰ bis 10⁻¹ für Bor-haltige Cokatalysatoren.

Die Polymerisationen können bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 160°C, durchgeführt werden.

Die Polymeren können durch Nichtlösemittel, wie z.B. Methanol, Ethanol ausgefällt und dann getrocknet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren katalysieren auch die Arylierung und Alkylierung von Olefinen im Sinne der Heck-Reaktion.

Beispiele**A. Synthese der Palladiumkatalysatoren****1. Bis(Ylid)Palladiumkomplexe****Darstellung von [PdPh(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃PCH₂)]**

Zu einer Lösung von 0,68 g (1,59 mmol) (TMEDA)Pd(Ph)I in THF gibt man eine Lösung von 0,52 g (1,59 mmol) [Ph₂PCH=C(O)Ph]Na in THF und läßt 1 h rühren. Anschließend versetzt man mit einer Lösung aus 0,44 g (1,59 mmol) Ph₃P=CH₂ in THF und läßt 3 h rühren. Alles Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum eingedunstet, mit Ether versetzt und bei 0°C kristallisiert. Die erhaltenen gelblichen Kristalle werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,63 g (52 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.60 (m, 6H, Ph); 7.42 (m, 3H, Ph); 7.29 (m, 8H, Ph); 7.23-7.45 (m, 13H, Ph); 6.69 (m, 2H, Ph); 6.55 (m, 3H, Ph); 4.67 (s, 1H, CH); 1.72 (dd, 2H, J_{PH} = 11.9 Hz, J_{PH} = 7.6 Hz, CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 36.9, 23.0.

Darstellung von [PdMe(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃PCH₂)]

Zu einer Suspension von 3,66 g (13,8 mmol) (COD)Pd(Me)Cl in Toluol gibt man eine Suspension von 4,51 g (13,8 mmol) [Ph₂PCH=C(O)Ph]Na in Toluol. Es bildet sich sofort eine gelbe Lösung, die 12 h gerührt wird. Es hat sich eine gelbliche Suspension gebildet. Diese wird mit einer Lösung von 3,82 g (13,8 mmol) Ph₃P=CH₂ in Toluol versetzt und 2 bis 3 h gerührt. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Anteile im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit warmem Methylenchlorid. Der erhaltene Extrakt wird im Vakuum eingedunstet, mit Ether versetzt und zur Kristallisation auf -20°C gekühlt. Die erhaltenen schmutzig weißen Kristalle werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedunstet, erneut in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit Ether versetzt und bei -20°C kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 7,27 g (76 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.91-7.20 (m, 30H, Ph); 4.79 (s, 1H, CH); 1.66 (dd, 2H, J_{PH} = 12.3 Hz, J_{PH} = 7.6 Hz, CH₂); -0.17 (d, 3H, J_{PH} = 4.9 Hz, Me); ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 182.6 (d, J_{PC} = 22 Hz, CO); 140.8 (d, J_{PC} = 15 Hz, Ph); 138.3 (s, Ph); 137.9 (s, Ph); 133.7 (d, J_{PC} = 10 Hz, Ph); 132.5 (d, J_{PC} = 12 Hz, Ph); 132.3 (d, J_{PC} = 3 Hz, Ph); 128.9 (d, J_{PC} = 2 Hz, Ph); 128.7 (d, J_{PC} = 12 Hz, Ph); 128.1 (d, J_{PC} = 10 Hz, Ph); 128.1 (s, Ph); 127.4 (s, Ph); 127.2 (s, Ph); 75.5 (d, J_{PC} = 56 Hz, CH); 0.6 (dd, J_{PC} = 29 Hz, J_{PC} = 94 Hz, CH₂); -11.2 (d, J_{PC} = 6 Hz, Me); ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 34.6, 23.9.

2. Ylid-Phosphan-Palladiumkomplexe**Darstellung von [PdPh(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃P)]**

Zu einer Lösung von 0,53 g (1,25 mmol) (TMEDA)Pd(Ph)I in Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 0,40 g (1,24 mmol) [Ph₂PCH=C(O)Ph]Na in Methylenchlorid. Man erhält nach ca. einer Stunde eine milchig gelbe Suspension, die über Kieselgur filtriert wird. Das Filtrat wird anschließend mit 0,33 g (1,24 mmol) Triphenylphosphan versetzt und eine weitere Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und mit Hexan versetzt. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird bei 0°C stehen gelassen. Der Niederschlag wird anschließend isoliert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,78 g (87 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.56 (m, 2H, Ph); 7.43-7.13 (m, 28H, Ph); 6.64 (d, 2H, J_{HH} = 6.7 Hz, Ph); 6.54 (m, 1H, Ph); 6.43 (t, 2H, J_{HH} = 7.5 Hz, Ph); 4.87 (br s, 1H, CH); ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 23.4 (AB-Syst.); 20.1 (AB-Syst.).

Darstellung von [PdMe(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃P)]

Zu einer Suspension von 3,52 g (10,8 mmol) [(PPh₃)Pd(Me)Cl]₂ in Toluol gibt man langsam eine Lösung von 3,89 g (10,8 mmol) [Ph₂PCH=C(O)Ph]Na in Toluol. Es bildet sich eine gelbe Suspension, die 4 h gerührt wird. Man filtriert über Kieselgur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird erneut in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan und Ether gewaschen. Ausbeute: 3,98 g (54 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.68-7.60 (m, 12H, Ph); 7.41-7.27 (m, 15H, Ph); 7.20-7.16 (m, 3H, Ph); 4.83 (dd, 1H, J_{HP} = 4.6, J_{HP} = 0.8 Hz, CH); 0.16 (dd, 3H, J_{HP} = 4.4 Hz, Me); ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ

(ppm) = 28.5 (AB-Syst.); 24.2 (AB-Syst.).

Darstellung von $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Et}_3\text{P})]$

5 Analog wie $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{P})]$ wird $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Et}_3\text{P})]$ aus 1,48 g (5,38 mmol) $[(\text{PEt}_3)\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]_2$ und 1,76 g (5,38 mmol) $[\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Na}$ in 46 %iger (1,34 g) Ausbeute erhalten.

^1H -NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 7.77-7.75 (m, 12H, Ph); 7.58-7.53 (m, 4H, Ph); 7.31-7.27 (m, 6H, Ph); 7.23-7.30 (m, 3H, Ph); 4.81 (d, 1H, $J_{\text{HP}} = 4.3$ Hz, CH); 1.78 (dq, 6H, $J_{\text{HP}} = J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, CH_2); 1.14 (ddt, 9H, $J_{\text{HP}} = 15.0$ Hz, $J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{-Et}$); 0.24 (dd, 3H, $J_{\text{HP}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, CH_3Pd); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 28.0 (AB-Syst.); 18.4 (AB-Syst.).

3. Ylid-Imin-Palladiumkomplexe

Darstellung von $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PNH})]$

15 Analog wie $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)]$ wird $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHC}(\text{O})\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PNH})]$ aus 1,42 g (5,58 mmol) $(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$, 1,82 g (5,58 mmol) $[\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Na}$ und 2,58 g (5,58 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$ in 73 %iger (2,83 g) Ausbeute erhalten.

^1H -NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 7.90 (m, 6H, Ph); 7.51 (m, 7H, Ph); 7.37 (m, 6H, Ph); 7.27 (m, 8H, Ph); 7.09 (m, 1H, Ph); 7.03 (m, 2H, Ph); 4.56 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, CH); 1.19 (br s, 1H, NH); 0.00 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, Me); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 34,3 (d, $J_{\text{PP}} = 13$ Hz); 32.4 (d).

4. Ylid-Pyridin-Palladiumkomplexe

25 Darstellung von $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$

Analog wie $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)]$ wird $[\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ aus 1,00 g (3,77 mmol) $(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$, 1,32 g (3,77 mmol) $[\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Na}$ und 0,30 ml (298 mg, 3,77 mmol) Pyridin in 48 %iger (920 mg) Ausbeute erhalten.

^1H -NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 8.88 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, o-H-py); 7.80 (m, 3H, p-H-Py und Ph); 7.63 (m, 4H, Ph); 7.42 (m, 2H, Ph); 7.33 (m, 6H, Ph); 7.23 (m, 3H, m-H-Py und Ph); 4.73 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, CH); 0.36 (s, 3H, Me); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 }: δ (ppm) = 33.7.

5. Katalysator-Vorstufen

35 Darstellung von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$

Zu einer Lösung aus 12.0 g (40.8 mmol) Na_2PdCl_4 in Methanol gibt man 12.0 ml (97.8 mmol) 1,5-COD, rührt 12 h, filtriert den erhaltenen gelben Feststoff ab und wäscht mit Methanol. Das Produkt wird in einem Gemisch aus Methylchlorid/Methanol (1:1) suspendiert, mit 6.8 ml (48.9 mmol) SnMe_4 versetzt und 3h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der dann verbleibende Rückstand wird aus Methylchlorid/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 7,71 g (71 %).

Lit.: P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, EP-A 380162 (1990); R.E. Rülke, I.M. Han, C.J. Elsevier, P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wang, C.H. Stam, Inorg. Chim. Acta (1990) 169, 5.

45 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]_2$

Zu einer Lösung von 2.96 g (11.2 mmol) $(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ in Toluol gibt man 2.93 g (11.2 mmol) Triphenylphosphan und läßt 3h rühren. Anschließend filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Toluol und Hexan und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 3.89 g (83%)

Lit.: F.T. Ladipo, G.K. Anderson, Organometallics (1994) 13, 303.

Darstellung von $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{PCHCPhO}]$

55 Zu einer Suspension von 5.57 g (18.3 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CPhO}$ in Ether gibt man bei -78°C tropfenweise 18.3 ml (18.3 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in THF. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene gelbe Lösung für 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen

Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert.
 Lit.: analog M.D. Fryzuk, X. Gao, S.J. Rettig, Can. J. Chem. (1995) 73, 1175-80.

Darstellung von (TMEDA)Pd(Me)Cl

Zu einer Lösung von 9.72 g (16.9 mmol) "PD(DBA)₂" in THF gibt man 2.95 g (25.4 mmol) TMEDA und anschließend 3.45 g (16.9 mmol) Iodobenzol. Die Lösung wird 1 h bei 40°C gerührt, über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der erhaltene orange Feststoff wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.30 g (46 %)

Lit.: W. de Graf, J. van Wegen, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (1989) 108, 275.

Verwendete Abkürzungen:

DBA = Dibenzylidenacetone
 TMEDA = Tetramethylethyldiamin
 COD = Cyclooctadien
 THF = Tetrahydrofuran
 Me = Methyl
 Ph = Phenyl

B. Polymerisationskatalytische Eigenschaften

1. Norbornen-Polymerisation

Wir haben die katalytische Wirksamkeit unserer Palladiumkatalysatoren für die Polymerisation von Norbornen bei Raumtemperatur und bei 80°C untersucht. Das Monomer/Katalysator-Molverhältnis war hierbei 1000 bis 100 000 zu 1. Eine vergleichbare Ermittlung der Reaktionsumsätze erfolgte nach einstündiger Reaktion durch Ausfällen in Ethanol, Isolieren des Polymerisats, Waschen mit Ethanol, Trocknen und Auswiegen (Tabellen 1 bis 5).

Die Komplexe werden durch Wechselwirkung mit ausgesuchten Cokatalysatoren deutlich aktiver. Während Tris(pentafluorphenyl)boran nur einen mäßig aktivierenden Effekt zeigt, wird bei 80°C mittels PdPh(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃P) in Kombination mit Säure HB(C₆H₃(CF₃)₂)₄ in einer Stunde bei M/K = 1000 51 % des vorgelegten Norbornens polymerisiert. Eine beträchtliche Aktivitätssteigerung auf 2,7 t Polymer pro Mol Pd und Stunde erreicht man mit MAO als Cokatalysator.

Tabelle

Bsp.	Katalysator (mmol)	Co-Kat. (mmol)	Mono- mer (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Tempera- tur (°C)	Polym. Zeit (h)	Ausbeute (g%)	Akti- vität ($\mu\text{mol}^+\text{h}$)	TMA TGA
1	$\text{PdPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	6.7/11.3	3.4	TMA 254°C TGA = 453°C
2	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	7.0/14.5	3.5	TMA 273°C TGA = 450°C
3	$\text{PdPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{P})$ 0.001	MAO 1	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2.7/28.7	2.7	TMA 267°C TGA = 450°C
4	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{P})$ 0.001	MAO 1	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2.5/26.6	2.5	TMA 262°C TGA = 455°C
5	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Ph}_3\text{PNH})$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	3.3/35.1	1.7	TMA 268°C TGA = 448°C
6	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2.1/22.3	1.1	TMA 268°C TGA = 453°C

TGA = Thermo-Gravimetrische

Analyse:

Zersetzungstemperatur

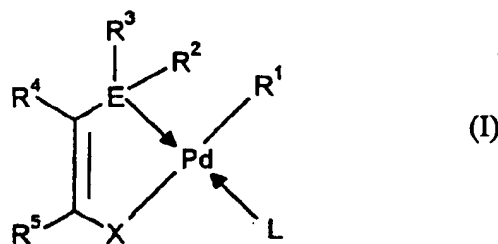
TMA = Thermo-Mechanische

Analyse:

Erweichungstemperatur

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X Sauerstoff, NR¹ oder Schwefel,

R¹, R², R³ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, M-SO₃-C₆-C₁₂-Aryl und

R¹ zusätzlich Wasserstoff,

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl, Chlor, OR⁶, COOR⁶, COOM, CONR⁶₂, COR⁶, SR⁶, SO₂R⁶, OSO₂R⁶, P(O)(OR⁶)₂-yR⁷, CN, NHR⁶, NR⁶₂, SO₃M,

R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl,

y Null, 1 oder 2,

M Alkalimetall, 1/2Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, Thallium, (C₁-C₂₀-Alkyl)₄-ammonium, (C₁-C₂₀-Alkyl)₄-phosphonium, (C₁-C₂₀-Alkyl)_{4-z}(C₆-C₁₂-Aryl)_z-phosphonium, (C₁-C₂₀-Alkyl)_{4-z}(C₆-C₁₂-Aryl)_z-ammonium,

L R⁸R⁹R¹⁰E¹(Y)_n, Alkylether, Ester, Alkyl- und Arylnitrile, Pyridin, Piperidin, Sulfoxide, Sulfone, Sulfimide, Sulfodiimide oder Schwefelylide,

E¹ die unter E angegebenen Bedeutungen,

R⁸-R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl, OR¹¹,

R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl,

Y R¹²R¹³C, R¹²N, Sauerstoff, Schwefel, =C=C=O, =C=C=S, =CPR¹R²R³,

R¹², R¹³ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-C₆-C₁₂-aryl,

z Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

n Null oder 1 bedeuten,

als Initiatoren für die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1 für die Polymerisation und Copolymerisation von Cycloolefinen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 für die Copolymerisation von Cycloolefinen und acyclischen Olefinen.
4. Verwendung nach Anspruch 1 in Gegenwart eines sauren Cokatalysators.
- 10 5. Verwendung nach Anspruch 1 bei einer Temperatur von 0 bis 200°C.
6. Verbindungen gemäß Formel (I) nach Anspruch 1, worin $n = 1$.

15

20

25

30

35

40

45

50

55